UEBER

PARA-NITROSODIPHENYLAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT

VON

MASSUO IKUTA

AUS

TOKIO

JAPAN.

ERLANGEN.

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON JUNGE & SOHN.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

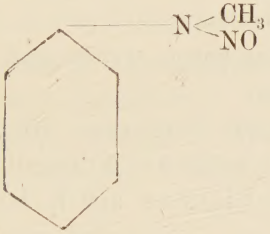
https://archive.org/details/IA41546422_0135

Nachstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1886 und im Sommersemester 1887 im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die mir erwiesene vielfache liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

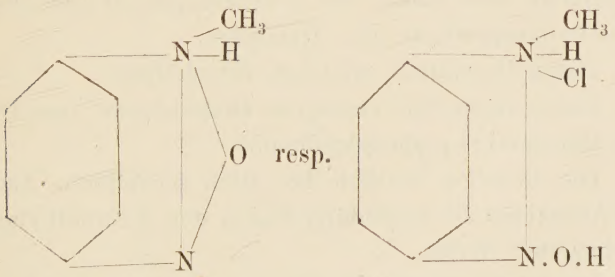
Ueber para-Nitrosodiphenylamin.

Wie O. Fischer und E. Hepp*) gefunden haben, verwandeln sich die Nitrosamine der aromatischen secundären Basen unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure in para-Nitrosobasen, z. B.



+ HCl

Phenyl-methylnitrosamin
giebt:



p-Nitrosomethylanilin.

Diese Reaction scheint von allgemeiner Anwendbarkeit zu sein. Es wurden bisher zahlreiche aromatische

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 2991 und XX, 1247.

Nitrosamine der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unterworfen, und in allen Fällen die Nitrosamine, bei welchen die para-Stellung zum Stickstoff nicht substituirt ist, in Nitrosobasen verwandelt.

Die Reaction wurde bisher studirt bei folgenden Nitrosaminen:

Phenylmethyl-nitrosamin,
Phenylaethyl-nitrosamin,
Monomethyl / Monoaethyl } -orthotoluidine,
Meta-Chlor / Meta-Brom } -monomethylanilin,
Diphenylamin,
Chlordiphenylamin,

sowie bei den secundären Basen, welche sich von α- und β-Naphtylaminen ableiten.

Das Verhalten dieser Substanzen erinnert an das von Baeyer und Caro entdeckte Nitrosodimethylanilin, wie dies bereits von O. Fischer und E. Hepp hervorgehoben ist.

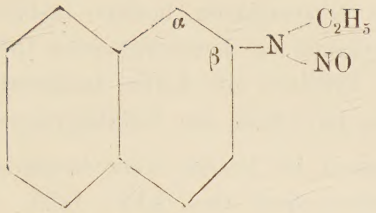
Mit Kali- oder Natronlauge spalten sich diese Basen in primäre fette Amine und in Nitrosophenol oder dessen Substitutionsproducte oder Homologe.

Durch Oxydation entstehen Nitrokörper.

Durch Reduction entstehen Diaminbasen von Typus des Monomethyl-p-phenylendiamins.

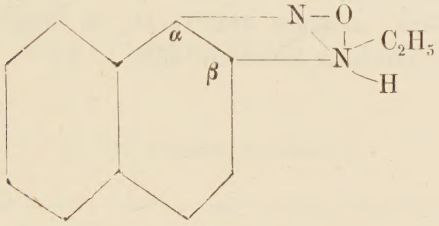
Die Reaction verläuft bei allen secundären Aminen mit Ausnahme der secundären Basen des β-Naphthylamins in derselben Weise.

Bei letzterem tritt die Nitrosogruppe zur Amingruppe in die Orthostellung, z. B. β-Naphthylaethylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte behandelt giebt Nitroso-β-naphtylaethylamin:



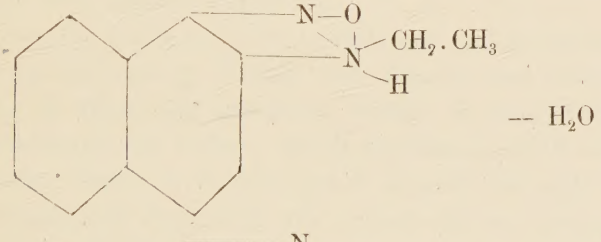
=

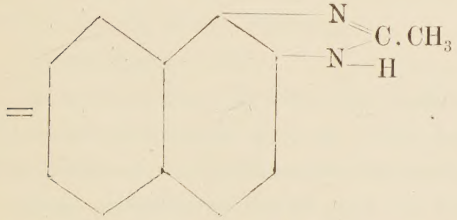
β-Naphtylaethylnitrosamin



Nitroso-β-naphtylaethylamin.

Diese prächtig krystallisirende Base zeigt das Verhalten der Orthoverbindungen, indem dieselbe unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in eine Anhydrobase übergeht von folgender Constitution:





Aethenylnaphtylendiamin *).

*) Siehe O. Fischer und E. Hepp, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX, 1250.

Von diesen Nitrosobasen besitzt insbesondere das p-Nitrosodiphenylamin ein hervorragendes Interesse, weil dasselbe durch Erhitzen mit Anilin Azophenin giebt und ausserdem blaue Farbstoffe der Indulingruppe.

Diese Substanz ist bereits kurz beschrieben in den Ber. der deutschen chem. Ges. XIX, 1253. Auf Veranlassung der Herren O. Fischer und E. Hepp habe ich diese Substanz genauer untersucht; in Folgendem theile ich die gewonnenen Resultate mit.

Experimentaler Theil.

p-Nitrosodiphenylamin.

Diese Substanz bildet, aus Benzol krystallisirt, grüne Tafeln mit bläulichem Reflex.

Die Krystalle lassen sich zu einem gelblich-braunen Pulver zerreiben. Löst man die Substanz in Alkohol und verdünnt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheidet sich das p-Nitrosodiphenylamin in stahlblauen Prismen oder flachen Tafeln ab.

Dasselbe löst sich leicht in Holzgeist und in Alkohol, sowie in Chloroform, Benzol und Eisessig mit brauner Farbe, in Aether mit grünlicher Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother, durch Erwärmen violett werdendender Farbe, in Wasser und in Ligroïn löst sich die Nitrosobase nur wenig auf und ertheilt diesen Lösungsmitteln eine gelbliche Färbung.

Schmelzpunkt 143°.

In concentrirter Natron- oder Kalilauge löst sich das p-Nitrosodiphenylamin auf; es bildet dabei Salze, welche durch Einleiten von Kohlensäure wiederum zersetzt werden.

Diese Alkalisalze erhält man in Form von röthlich-braunen Niederschlägen am besten durch Auflösen der Substanz in Alkohol und Versetzen mit einer alkoholischen Lösung von Natrium oder Kalihydrat.

Auf die Bildung dieser Salze beruht auch ein ausgezeichnetes Verfahren zur Reindarstellung des p-Nitrosodiphenylamins.

Das rohe salzsaure Salz z. B. wurde in Natronlauge (1 NaOH in 2 Wasser) gelöst, von schmierigen Substanzen abfiltrirt und durch Einleiten von Kohlensäure das reine p-Nitrosodiphenylamin gefällt.

Die Salze mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind gelbroth gefärbt, dieselben werden durch Wärme leicht in ihre Componenten gespalten.

Das Pikrat in ätherischer Lösung erhalten, bildet gelblich-rothe Krystalle, die sich durch Alkohol und Aether beim Kochen zersetzen.

Ueberhaupt sind diese Salze in Folge ihrer Zersetzlichkeit nur schwierig rein darzustellen, so dass von einer Analyse derselben Abstand genommen wurde. Nur das salzsaure Salz ist von O. Fischer und E. Hepp a. a. O. analysirt worden.

p-Nitrosodiphenylacetylamin.

Löst man die Nitrosobase in Essigsäureanhydrid auf, so findet schon in der Kälte eine lebhafte Einwirkung statt. Nach kurzem Schütteln oder gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction vollendet, und hat sich eine Acetylverbindung gebildet, welche sich durch Wasser als eine dunkelgefärbte Masse abscheiden lässt.

Zur Reindarstellung extrahirt man mit heissem Ligroïn. Die rothgefärbte Lösung wird zur Befreiung von anhaftender Essigsäure mit Soda geschüttelt, worauf man die Ligroïnlösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es scheiden sich allmählich rothe prismatische Krystalle aus, welche nochmals aus Ligroïn umkrystallisirt werden und dann constant bei 96°—97° ohne Zersetzung schmelzen.

Die Acetylverbindung löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Ligroïn und sehr wenig in Wasser.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ergab nun folgende Zahlen:

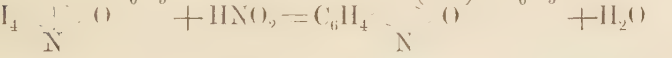
I. 0,1605 gr gaben 0,4106 gr CO_2 und 0,0749 gr. H_2O.
II. 0,1508 gr gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 19° u. 745 mm Druck.

$C_6H_5.N(CH_3CO).C_6H_4(NO)$ = $C_{14}H_{12}N_2O_2$	Berechnet für	Gefunden I	Gefunden II
C	70,00	69,77	—
H	5,00	5,17	—
N	11,67	—	11,73
O	13,33	—	—

p-Nitrosodiphenylnitrosamin.

Diese Verbindung entsteht sehr leicht, wenn man die Nitrosobase in Alkohol löst, dann etwas Salzsäure zusetzt und nun die berechnete Menge an salpetrigsaurem Natron hinzufügt.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



11 Theile p-Nitrosodiphenylamin werden in etwa 70 Th. Alkohol und 8 Th. concentrirter Salzsäure gelöst und zu der Lösung in kleinen Portionen 4 Th. salpetrigsaures Natron in 6fachen Gewicht Wasser gelöst unter sorgfältigem Abkühlen hinzugefügt.

Die Lösung färbt sich dunkelgrün und scheidet zuletzt das gebildete Nitrosamin in gelblich-grünen Blättchen aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge fallen noch kleine

Mengen der Verbindung aus. Dieselbe wurde getrocknet und aus Aether krystallisirt: sie bildet so schöne gelbgrüne Blättchen, welche bei etwa 98° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist ein wahres Nitrosamin, da sie leicht die eine NO-Gruppe abspaltet und sehr schön mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction giebt.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz führte zu folgenden Zahlen:

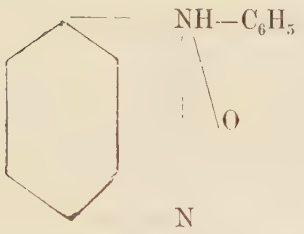
I 0,2112 gr gaben 0,4901 gr CO_2 und 0,0820 gr H_2O
II 0,1997 gr gaben 0,4605 gr CO_2 und 0,0714 gr H_2O
III 0,2067 gr gaben 32,0 ccm Stickstoff bei 7° und 746 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_5.N(NO).C_6H_4(NO)$ = $C_{12}H_9N_3O_2$		Gefunden I	II	III
C	63,44	63,30	62,90	—
H	3,96	4,31	3,97	—
N	18,50	—	—	18,43
O	14,10	—	—	—

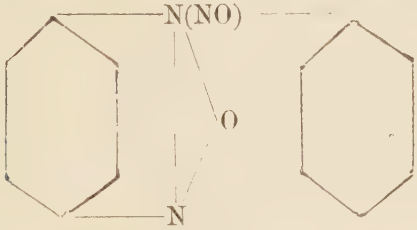
Ich hoffte aus diesem Nitrosamin unter Anwendung der Reaction von Fischer und Hepp zum Disparanitrosodiphenylamin zu gelangen. Dies ist aber niemals gelungen, stets spaltete sich NO ab unter Rückbildung von Nitrosodiphenylamin.

Nimmt man die von Fischer und Hepp für die Nitrosobasen vorgeschlagene Constitutionsformel an, so hat diese Thatsache nicht im mindesten etwas Auffälliges.

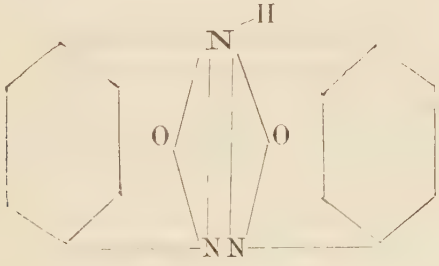
Nach Fischer und Hepp hat das p-Nitrosodiphenylamin folgende Constitutionsformel:



Dem Nitrosamin käme dann folgendes Formelbild zu:



Man sieht leicht ein, dass diese Verbindung kein Diparanitrosoderivat geben kann, da eine Verbindung entstehen müsste, in welcher der Stickstoff siebenwerthig aufträte:



Dies ist aber niemals beobachtet worden.

Verhalten des p-Nitrosodiphenylamins gegen verschiedene Reagentien.

Analog der Spaltung von Nitrosodimethylanilin in alkalischer Lösung, wobei Dimethylamin und Nitrosophenol entsteht, lässt sich auch das Nitrosodiphenylamin

in Nitrosophenol und Anilin zerlegen. Nur geht diese Spaltung nicht so leicht vor sich: während Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge sich in wenigen Minuten glatt spaltet, tritt diese Zersetzung beim Nitrosodiphenylamin erst nach stundenlangem Kochen mit concentrirter Natronlauge ein.

Ich verfuhr folgendermassen:

Die Nitrosobase wurde mit Natronlauge (1 : 10) so lange gekocht, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser Aether nicht mehr grün färbt.

Jetzt wurde mit Wasser verdünnt und das gebildete Anilin übergetrieben.

Letzteres wurde, ausser durch die gewöhnlichen Reactionen, noch dadurch sicher nachgewiesen, dass ich die fragliche Base mit Schwefelkohlenstoff in Sulfocarbanilid überführte, welches bei 151° schmolz.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und durch Extraction mit Aether p-Nitrosophenol gewonnen, welches den richtigen Zersetzungspunkt zeigte und durch Ueberführung in p-Nitrophenol (Schmelzpunkt 114°) identificirt wurde.

Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lässt sich das p-Nitrosodiphenylamin spalten.

Nach halbstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) konnte ich Anilin nachweisen.

Anders verhält sich die Nitrosobase gegen alkoholisches Kali.

Wenn man den Körper mit überschüssigem Kali in alkoholischer Lösung kocht, so wird er bei längerem Kochen kaum verändert; erhitzt man jedoch unter Druck auf 120°—150°, so tritt vollständige Reduction ein und bildet sich p-Amidodiphenylamin, welches bei 65° schmilzt. Bekanntlich erhielt Schraube*) bei derselben Reaction

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 619

aus Nitrosodimethylanilin einen sehr schön krystallisirten Körper, den derselbe als Tetramethylazoxybenzol betrachtet (Schmelzpunkt 235°).

Eine analoge Azoxyverbindung konnte ich aus p-Nitrosodiphenylamin niemals gewinnen. Entweder blieb die Substanz unverändert, oder es bildete sich p-Amidodiphenylamin, welches in farblosen, leicht oxydirbaren Blättchen krystallisirt und trotz des etwas höher gelegenen Schmelzpunkts sich mit dem p-Amidodiphenylamin von Nietzki und Witt*) vollkommen identisch erwies.

Viel leichter erhält man das p-Amidodiphenylamin durch Reduction der Nitrosobase in saurer Lösung und zwar am besten mit Zinn in salzsaurer Lösung.

Fein gepulvertes salzsaures Nitrosodiphenylamin wird in kleinen Portionen in ein kaltes Gemisch von Zinn und Salzsäure eingetragen. Die Base löst sich beim kräftigen Schütteln auf und wird ziemlich rasch entfärbt. Erwärmen ist zu vermeiden, da sonst das Amidodiphenylamin stark gefärbt erhalten wird. Nachdem alles Nitrosoproduct eingetragen und die Masse vollkommen farblos ist, dampft man etwas ein, worauf sich bei einiger Concentration das in Salzsäure schwer lösliche Zinndoppelsalz abscheidet. Man erhitzt dasselbe so lange, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, löst in warmem Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Aus dem salzsauren Salz scheidet sich nun mit Sodalösung die Base in weissen Blättchen ab, welche man zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Amidobase wird so entweder in Blättchen oder in Nadeln erhalten, welche sich am Licht leicht röthlich färben. Sie löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Aether und absolutem Alkohol.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XII, 1401.

Der Schmelzpunkt wurde bei 66° gefunden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

I 0,2380 gr gaben 0,6836 gr CO_2 und 0,1436 gr H_2O

II 0,2110 gr gaben 29,6 ccm Stickstoff bei 14° und 723 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_5.NH.C_6H_4(NH_2)$		Gefunden I	II
C	78,26	78,33	—
H	6,52	6,70	—
N	15,22	—	15,63

Charakteristisch ist das schwer lösliche, in kaltem Wasser fast unlösliche, in weissen Blättchen krystallisirende Sulfat.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes in Wasser mit Eisenchloridlösung, so färbt sich die Lösung zuerst roth, dann schlägt die Farbe um und man erhält je nach der Concentration entweder eine grüne Lösung oder einen grünen Niederschlag.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten des Amidodiphenylamins gegen salpetrige Säure. Es entsteht hierbei ein beständiges, schön gelbgefärbtes schwefelsaures Diazodiphenylamin:

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2\ H_2SO_4 + HNO_2$$
$$= C_6H_5.NH.C_6H_4.N{:}N.HSO_4 + 2H_2O$$

Suspendirt man fein gepulvertes Amidodiphenylamin in verdünnter Schwefelsäure und versetzt nun die kalt gehaltene Mischung mit etwas mehr als der berechneten Menge an salpetrigsaurem Kali oder Natron, so erhält man eine rothe Lösung, die nach einigem Stehen oder durch Reiben mit einem Glasstab allmählich sehr voluminöse wollartige feine Nadeln eines gelben Farbstoffs abscheidet, der sich aus heissem Wasser in prächtigen goldgelben langen Nadeln krystallisiren lässt. Dieses merkwürdige Diazosalz, welches selbst beim Kochen einer

wässerigen Lösung kaum zersetzt wird, zeigt sich dem Licht gegenüber sehr unbeständig, die Krystalle färben sich rasch hellgrün, später dunkelgrün und verharzen.

In warmem Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht, schwerer in verdünnter Schwefelsäure, so dass es zweckmässig erscheint, beim Umkrystallisiren etwas verdünnte Schwefelsäure zuzusetzen.

Im Capillarröhrchen erhitzt bleibt es bis 120° unverändert, dann färbt es sich grün und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen unter reichlicher Abscheidung von Kohle.

Auf Platinblech erhitzt verpufft es nicht, sondern verwandelt sich plötzlich in voluminöse Kohle.

Zur Analyse wurde die Substanz in 95procentigem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether gefällt.

Die Krystalle wurden dann im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet.

I 0,1586 gr gaben 0,2858 gr CO_2 und 0,0653 gr H_2O.
II 0,1588 gr gaben 0,2868 gr CO_2 und 0,0600 gr H_2O.
III 0,1647 gr gaben 21,6 ccm Stickstoff bei 22° und 742 mm Druck.
IV 0,2000 gr gaben 0,1588 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_5.NH.C_6H_4.N=N.HSO_4$		Gefunden I	II	III	IV
C	49,14	49,14	49,25	—	—
H	3,75	4,57	4,13	—	—
N	14,33	—	—	14,41	—
SO_4	32,76	—	—	—	32,71

Die Substanz löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe; erwärmt man diese Lösung und neutralisirt nach Verdünnung mit Wasser mittelst Alkali, so entsteht ein prächtiger rother Körper.

Verräth nun so dieses Salz seine Diazonatur fast gar

nicht, so lässt sich doch leicht nachweisen, dass es den Diazoverbindungen zuzuzählen ist.

Versetzt man seine Auflösung in Wasser mit alkalischen Lösungen von Phenolen, so entstehen rothe Azofarbstoffe, z. B. mit β-Naphtol oder dessen Sulfosäuren. Wird seine Auflösung mit kalter verdünnter Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein braunrother amorpher Niederschlag ab, der sich nicht mehr in das ursprüngliche Salz verwandeln lässt und beim Erwärmen oder längerem Stehen sich unter Stickstoffgasentwickelung zersetzt.

Füge ich nun ferner noch hinzu, dass die Substanz, wie später ausführlich beschrieben werden soll, mittelst Kupferchlorür nach der Sandmeyer'schen Reaction in p-Chlordiphenylamin übergeführt wird, so wird man zur Ueberzeugung gelangen, dass thatsächlich eine Diazoverbindung vorliegt.

Ihre verhältnissmässige Beständigkeit dürfte sich durch die Grösse des Moleküls erklären lassen. Wie Fischer und Hepp fanden, bildet sich derselbe Körper auch direct aus Nitrosodiphenylamin durch eine merkwürdige Reaction.

Wie oben bemerkt, bildet p-Nitrosodiphenylamin beim vorsichtigen Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Ganz anders verläuft die Einwirkung der salpetrigen Säure, wenn man dieses Reagens im starken Ueberschuss anwendet.

Fügt man zu der kalten Auflösung von 1 Th. Nitrosobase in 100 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) etwa 1,3 bis 1,4 Th. salpetrigsaures Natron in wenig Wasser gelöst hinzu, so scheiden sich rasch aus der hellgelb gewordenen Lösung feine gelbe Nadeln ab, die man abfiltrirt, in warmem Wasser löst und aus der Lösung durch mässig verdünnte Schwefelsäure wieder ausfällen kann.

Diese gelbe Substanz ist vollkommen identisch mit dem oben beschriebenen Diazodiphenylaminsulphat: sowohl die Analyse wie die sämmtlichen Eigenschaften stimmten überein.

Durch Reduction mit Zinn in salzsaurer Lösung gaben beide Diazosalze, sowohl dasjenige aus Amidodiphenylaminer haltene, wie das aus Nitrosodiphenylamin gewonnene, dasselbe Reductionsprodukt, nämlich p-Amidodiphenylamin von Schmelzpunkt 66° bis 67°.

Diese eigenthümliche Bildung einer Diazoverbindung aus einem Nitrosoderivat ist nicht ganz ohne Analogie.

C. Jaeger*) erhielt bekanntlich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Nitrosophenol ebenfalls einen Diazokörper und zwar salpetersaures Diazophenol.

Jaeger drückte den Process folgendermassen aus:

$$HO.C_6H_4.NO + 3HNO_2 = HO.C_6H_4.N:N.NO_3 + HNO_3 + H_2O$$

Offenbar bildet sich aus dem p-Nitrosodiphenylamin in ähnlicher Weise das Diazodiphenylaminsulphat:

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.NO + H_2SO_4 + 3HNO_2 = C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.HSO_4 + 2HNO_3 + H_2O$$

Durch diese Bildungsweise des Diazodiphenylamins aus p-Nitrosodiphenylamin sind diese Diazoverbindungen leicht zugänglich und lassen sich die allgemeinen Umwandlungsproducte dieser Substanzen sehr bequem studiren.

Azopheninbildung
aus
Nitrosodiphenylamin.

Durch Einwirkung von Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin auf Anilin bei Gegenwart von Essigsäure

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 894.

hat zuerst Kimich*) eine sehr interessante Verbindung entdeckt, die derselbe Azophenin nannte. Kimich drückte den Bildungsprocess dieser Substanz folgendermassen aus:

$$2HO.C_6H_4.NO + 4C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{29}N_5O + NH_3 + 3H_2O$$

Er beschrieb die wichtigsten Eigenschaften dieses Körpers, fand, dass derselbe sich wie eine Base verhalte und stellte mittelst p-Toluidin ein homologes Azophenin dar.

Spätere Versuche von O. N. Witt brachten neue Methoden zur Darstellung dieser Substanz, namentlich wurde von Caro und Witt die höchst wichtige Ueberführung des Azophenins in Farbstoffe der Indulingruppe constatirt.

Das Azophenin bildet sich nämlich unter geeigneten Bedingungen als Zwischenproduct der Indulindarstellung aus Amidoazobenzol und Anilin. Witt hat die Substanz von Neuem analysirt und fand, dass dieselbe sauerstofffrei ist und die Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5$ besitzt. Dass Kimich Sauerstoff im Molecül des Azophenins annahm, ist dadurch veranlasst, dass dieser Körper bei der Analyse so ungemein schwierig vollständig verbrennt.

Vor Kurzem fanden nun Fischer und Hepp eine neue, äusserst glatt verlaufende Methode der Azopheninbildung, welche geeignet erschien, neues Licht auf diesen interessanten Körper zu werfen.

Sie fanden nämlich, dass Nitrosodiphenylamin mit überschüssigem Anilin und etwas salzsaurem Anilin schon bei 60° bis 70° grosse Mengen Azophenin bildet. Aus 100 grm Nitrosodiphenylamin, 400 grm Anilin und 100 grm salzsaurem Anilin wurden 150 grm. reines Azophenin ge-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 1028.

wonnen. Freilich würde diese Bildungsweise nicht viel für die Constitution des Azophenins erweisen, falls die Ansicht Witt's richtig wäre, dass nämlich Azophenin und Indulin lediglich durch Oxydation aus dem Anilin entstehen und der Nitrosokörper nur als Sauerstoff zuführendes Agens diene.

Wäre diese Ansicht richtig, so würde diese neue Bildungsweise nichts für die Natur des Azophenins beweisen. Es lässt sich aber leicht nachweisen, dass die Ansicht Witt's irrig ist, dass das p-Nitrosodiphenylamin ganz sicher in das Molecül des Azophenins aufgenommen wird.

Dies wurde durch zahlreiche Versuche festgestellt, indem einerseits aus p-Nitrosodiphenylamin und p-Bromanilin ein Körper $C_{36}H_{25}Br_4N_5$ entsteht, anderseits aus substituirten Nitrosodiphenylaminabkömmlingen auch substituirte Azophenine entstehen. Würde das Azophenin lediglich durch Oxydation des Anilins entstehen, so hätte man in dem Fall mit p-Bromanilin eine Substanz mit 6 Bromatomen erhalten müssen; dies ist aber nicht der Fall.

Die Azopheninbildung geht also folgendermassen von Statten:

$$2C_6H_4<\begin{matrix}N\overset{>H}{\text{———}}C_6H_5\\ |\\ N\end{matrix}>O + 4C_6H_5.NH_2$$

p-Nitrosodiphenylamin

$$= C_{36}H_{29}N_5 + NH_3 + 2H_2O + C_6H_5.NH.C_6H_4(NH_2)$$

Azophenin p-Amidodiphenylamin

$$2C_6H_4<\begin{matrix}N\overset{>H}{\text{———}}C_6H_5\\ |\\ N\end{matrix}>O + 4C_6H_4Br.NH_2$$

$$= C_{36}H_{25}Br_4N_5 + NH_3 + 2H_2O + C_6H_5.NH.C_6H_4(NH_2)$$

Tetrabromazophenin p-Amidodiphenylamin

Tetrabromazophenin.

1 Thl. salzsaures Nitrosodiphenylamin wurde mit 5 bis 6 Thl. p-Bromanilin 4 bis 5 Stunden im Wasserbad bei etwa 80° digerirt. Es schieden sich reichliche Mengen eines prächtig rothgefärbten Körpers ab, den man mit Wasser und Alkohol auskochte und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Toluol oder besser aus Xylol reinigte.

Die so erhaltene Verbindung ist im Aeusseren kaum von Azophenin zu unterscheiden, zeigt auch beinahe denselben Schmelzpunkt, nämlich 243°, und die charakteristische Reaction gegen concentrirte Schwefelsäure.

I 0,1683 gr gaben 0,3165 gr CO_2 und 0,0500 gr H_2O.
II 0,1615 gr gaben 0,3020 gr CO_2 und 0,0491 gr H_2O.
III 0,1824 gr gaben 13,0 ccm Stickstoff bei 16° und 743 mm Druck.
IV 0,2000 gr gaben 0,1780 gr AgBr.

Berechnet für $C_{36}H_{25}Br_4N_5$		Gefunden I	II	III	IV
C	51,00	51,28	50,99	—	—
H	2,96	3,30	3,37	—	—
N	8,26	—	—	8,12	—
Br	37,78	—	—	—	37,87

Azophenin aus p-Nitrosodiphenylamin und p-Toluidin.

Dieses Produkt ist offenbar identisch mit dem von Kimich erhaltenen Körper, sowie auch wohl mit dem Azotoluidin von Nölting und Witt.

Den Schmelzpunkt fand ich bei 238°.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Toluol umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

I 0,1645 gr gaben 0,4951 gr CO_2 und 0,0967 gr H_2O
II 0,1562 gr gaben 0,4680 gr CO_2 und 0,0925 gr H_2O
III 0,1722 gr gaben 17,8 ccm Stickstoff bei 14° und 738 mm Druck
IV 0,1798 gr gaben 18,6 ccm Stickstoff bei 13° und 736 mm Druck

	Berechnet für $C_{40}H_{37}N_5$,	Berechnet für $C_{33}H_{30}N_4$	Gefunden I	II	III	IV
C	81,77	82,15	82,11	81,71	—	—
H	6,31	6,23	6,62	6,57	—	—
N	11,92	11,62	—	—	11,80	11,83

p-Chlordiphenylamin.

Wie bereits erwähnt, lässt sich aus Amidodiphenylamin mittelst der schönen Methode von Sandmeyer p-Chlordiphenylamin gewinnen. Man benutzt zweckmässig das oben beschriebene gelbe Diazosalz, welches leicht aus Nitrosodiphenylamin mit überschüssiger salpetriger Säure zu erhalten ist.

Trägt man 1 Thl. des Diazosulfats, welches in wenig Wasser gelöst ist, in 100 Thl. einer 10procentigen Kupferchlorürlösung ein, so bildet sich momentan eine gelbe Verbindung, die sich rasch unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt. Nach beendigter Einwirkung schwimmt ein dunkelgrün gefärbtes Oel auf der Kupferlösung. Dasselbe wird durch Abkühlen allmählich fest. Die Masse wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und das zurückbleibende Oel in Holzgeist gelöst und andauernd mit guter Thierkohle gekocht. Die Lösung schied nun in der Kälte beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser lange dünne Nadeln ab, die mehrmals umkrystallisirt vollkommen weiss wurden. Beim lang-

samen Verdunsten der Lösung gewann man schön ausgebildete zolllange Prismen von Schmelzpunkt 74°, welche man leicht ohne Zersetzung destilliren kann.

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Holzgeist und Ligroïn.

Sie löst sich im vollkommen reinen Zustand in concentrirter Schwefelsäure farblos auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Die nicht ganz reine Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Wie zu erwarten, ist der Körper nur schwach basisch, die Salze werden durch Wasser zersetzt.

Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0,1515 gr gaben 0,3926 gr CO_2 und 0,0709 gr H_2O.
II. 0,1413 gr gaben 9,0 ccm Stickstoff bei 26° und 743 mm Druck.
III. 0,1524 gr gaben 10,0 ccm Stickstoff bei 23° und 743 mm Druck.
IV. 0,2005 gr gaben 0,1432 gr AgCl.

Berechnet für		Gefunden			
$C_6H_5.NH.C_6H_4(Cl)$		I	II	III	IV
C	70,76	70,67	—	—	—
H	4,91	5,19	—	—	—
N	6,88	—	6,89	7,22	—
Cl	17,44	—	—	—	17,67.

p-Chlordiphenylnitrosamin.

4 Thl. p-Chlordiphenylamin wurden in 20 Thl. 70procentigen Alkohol gelöst, dann 3 Thl. concentrirte Salzsäure zugesetzt und nun die gut gekühlte Lösung in kleinen Portionen mit 1 Mol. Natriumnitrit digerirt. Es scheiden sich hellgelbe Krystalle aus. Dieselben wurden

aus Ligroïn krystallisirt und in schwach gelb gefärbten vierseitigen Tafeln erhalten, welche im äusseren Habitus ausserordentlich an das Diphenylnitrosamin erinnern.

Die Verbindung schmilzt bei 88°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn und zeigt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure sehr prägnant.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,1526 gr gaben 0,3460 gr CO_2 und 0,0595 gr H_2O.

II. 0,1667 gr gaben 19,0 ccm Stickstoff bei 24° und 743 mm Druck.

III. 0,2161 gr gaben 0,1347 gr AgCl.

Berechnet für		Gefunden		
$C_6H_5.N(NO).C_6H_4(Cl)$		I	II	III
C	61,93	61,83	—	—
H	3,88	4,33	—	—
N	12,04	—	12,48	—
Cl	15,26	—	—	15,41
O	6,88	—	—	—

p-Nitroso-p-Chlordiphenylamin.

Genau in derselben Weise wie das Diphenylnitrosamin lässt sich auch das Chlorderivat mit alkoholischer Salzsäure umlagern.

1 Thl. p-Chlordiphenylnitrosamin wird mit 2 Thl. absolutem Aether versetzt, gut gekühlt und nun in kleinen Portionen 2 Thl. alkoholische Salzsäure hinzugefügt und längere Zeit stehen gelassen. Die rothe Lösung scheidet nach einigen Stunden rothe Krystalle des salzsauren Salzes der umgelagerten Base ab.

Die Base stellt man aus dem Salz zweckmässig so dar, dass man die Auflösung des Salzes in kaltem 60 bis

70 procentigem Alkohol vorsichtig mit verdünntem Ammoniak versetzt; man erhält sie so direct krystallisirt in bläulichen Blättchen.

Aus Benzol krystallisirt die Base in grünen Blättchen mit blauem Reflex, aus Alkohol in prächtig glänzenden, stahlblau gefärbten Blättchen.

Der Schmelzpunkt wurde bei 158° bis 159° gefunden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit intensiv carminrother Farbe, beim Erwärmen tritt violette Färbung ein.

In Alkohol, Aether, Cloroform, Benzol u. s. w. löst sich der Körper mit dunkelgrüner Farbe.

I. 0,1514 gr gaben 0,3435 gr CO_2 und 0,0573 gr H_2O.
II. 0,1867 gr gaben 20,8 ccm Stickstoff bei 25° und 739 mm Druck.
III. 0,2005 gr gaben 0,1248 gr AgCl.

Berechnet für
$C_6H_4(NO).NH.C_6H_4(Cl)$

		I	II	III
C	61,93	61,87	—	—
H	3,88	4,20	—	—
N	12,04	—	12,07	—
Cl	15,26	—	—	15,39
O	6,88	—	—	—

Azopheninbildung aus p-Nitroso-p-Chlordiphenylamin.

2,0 Thl. p-Chlor-p-Nitrosodiphenylamin wurden mit 1,1 Thl. salzsaurem Anilin und 6,0 Thl. Anilin bei 70° bis 80° auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaction verläuft ganz so wie schon beschrieben. Nach 2 bis 3 Stunden wird die dunkel gefärbte krystallinische Masse mit Alkohol

mehrmals ausgekocht; es bleiben rothe blättrige Krystalle zurück, die aus Xylol krystallisirt als glänzende rothe Blättchen erhalten werden.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 230°.

Sehr schwer löslich ist der Körper in Aether, Alkohol etc., etwas leichter in Benzol und noch besser in Toluol oder Xylol.

Der Körper ist als ein chlorhaltiges Azophenin nachgewiesen.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält er sich genau wie die anderen Azopheninverbindungen.

Die Versuche werden fortgesetzt.